

振電相互作用に関する理論的研究
Theoretical Study on Vibronic Couplings

京都大学 福井謙一記念研究センター 理論研究部門 佐藤 徹

【研究成果概要】

PdO は 0.8 ~ 2.2eV のバンドギャップを持つ正方晶の半導体である。PdO は窒素酸化物の還元や一酸化炭素の酸化等の反応を促進する自動車触媒に応用されている。そのため、PdO の電子構造を理解することは触媒機構を考える上で重要である。しかし、PBE 汎関数を用いた密度汎関数法 (DFT) 計算を行うとバンドギャップが開かず、実験を再現しない。この問題を解決する方法として、PBE+ U + V 法がある。これは同一サイトの電子間相互作用を U 、異なるサイトの電子間相互作用を V として電子相関を補正する方法である。本研究では PdO を PBE+ U + V 法で計算し、電子構造を理解することを目的とした。

計算モデルは正方晶をもつバルク構造を用い、格子定数は $a = b = 3.042 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.351 \text{ \AA}$ 第一原理計算は、平面波基底に基づく密度汎関数法 (DFT) により行った。計算パッケージとして Quantum ESPRESSO ver7.1 を用い、汎関数として Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) を選択した。計算方法は PBE、HSE06、PBE+ U 、PBE+ U + V 法を用いた。Brillouin ゾーンのサンプリングは2種類とも Monkhorst-Pack 法に基づいて $(6 \times 6 \times 4)$ の k 点メッシュで行った。擬ポテンシャルとして Projector-Augmented Wave 法に基づいたものを用い、カットオフエネルギーは波動関数に対して 816 eV、電荷密度に対して 8160 eV とした。

パラメーター U は Pd 4d 軌道に適用させ、 V は Pd 4d 軌道と O 2p 軌道に適用させ、線形応答理論によって第一原理的に決定した。その時の値はそれぞれ、 $U = 6.87 \text{ eV}$ 、 $V = 1.22 \text{ eV}$ であった。PdO のバンド構造において M 点でバンドギャップが 1.51 eV となり、実験値を再現した。伝導帯は Pd 4d_{zx} 軌道と O 2p 軌道が相互作用により、価電子帯はその他の Pd 4d 軌道と O 2p 軌道が相互作用により構築されていることが分かった [1]。

[1] A. Ishikawa, W. Ota, T. Sato, *J. Comput. Chem. Jpn. Int. Ed.* in press (2026).

【発表論文】

(謝辞なし)

- (1) A. Ishikawa, W. Ota, T. Sato, *J. Comput. Chem. Jpn. Int. Ed.* in press (2026).
- (2) K. Matsuda, H. Fukutsuka, W. Ota, E. Fujiwara, T. Matsumoto, K. Anraku, K. Nakamura, T. Hosokai, T. Sato, K. Albrecht, *Adv. Opt. Mater.* 13, e01481 (2025).
- (3) S. Hosokawa, W. Ota, T. Tababe, K. Shingai, C. Watanabe, H. Asakura, S. Onishi, L.-E. Xerri, H. Yoshida, M. Machida, K. Teramura, T. Sato, T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A* 13, 28574 (2025).
- (4) K. Matsuda, W. Ota, K. Yamaoka, K. Anraku, E. Fujiwara, K. Nakamura, T. Hosokai, T. Sato, K. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 162, 164305 (2025).
- (5) T. Takami, N. Haruta, T. Kato, T. Sato, *J. Chem. Phys.* 163, 104304 (2025).